

**JC20 Rec'd PCT/PTO 2 6 SEP 2005**  
Docket No.: 06670/0203420-US0  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Paul Caron et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: METHOD FOR TREATING TUNGSTEN  
CARBIDE PARTICLES

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Canada	2,423,273	March 26, 2003

A certified copy of the aforesaid Canadian Patent Application was received by the International Bureau on April 13, 2004 during the pendency of International Application No. PCT/CA04/00391. A copy of Form PCT/IB/304 is enclosed.

Dated: September 26, 2005

Respectfully submitted,

By 

S. Peter Ludwig

Registration No.: 25,351

(212) 527-7700

(212) 527-7701 (Fax)

Attorneys/Agents For Applicant



Office de la propriété  
intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An Agency of  
Industry Canada

PCT/CA

04000391

13 APRIL 2004 13-04-04

*Bureau canadien  
des brevets  
Certification*

*Canadian Patent  
Office  
Certification*

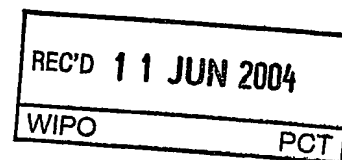
La présente atteste que les documents  
ci-joints, dont la liste figure ci-dessous,  
sont des copies authentiques des docu-  
ments déposés au Bureau des brevets.

This is to certify that the documents  
attached hereto and identified below are  
true copies of the documents on file in  
the Patent Office.

Mémoire descriptif et dessins, de la demande de brevet no. 2,423,273, tels que déposés, le  
26 mars 2003, par **TRANSMATERIA INC.**, cessionnaire de Paul Caron et Alain  
Tremblay, ayant pour titre: "Carbures de Tungstène Fondu et Méthode de Fabrication".

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



*L. Lachance*  
Agent certificateur/Certifying Officer

13 avril 2004

Date

Canada

(CIPO 68)  
04-09-02

OPIC  CIPO

## **Abrégé**

La présente invention concerne de façon générale les méthodes de fabrications des carbures de tungstène et les carbures ainsi obtenus. Elle vise aussi certains usages de poudres de carbure de tungstène ou de poudres de carbures mixtes (W, Nb, V, Ti, Ta)C comprenant du carbure de tungstène fondu angulaire et/ou sphérique de dureté élevée, de microstructure fine et homogène et sans porosité, par voie de chauffage et/ou de fusion directe de granulats. Cette approche évite l'étape d'atomisation mais nécessite un temps d'homogénéisation tel que décrit.

## **CARBURES DE TUNGSTÈNE FONDU ET MÉTHODE DE FABRICATION**

### **DOMAINE DE L'INVENTION**

L'application par Laser et par PTA (Plasma Transfer Arc) de revêtements anti-usure de bonne teneur en carbure permet un accroissement de durée de vie considérable de certaines pièces et une réduction tout aussi importante des coûts de certains procédés. Le secteur du forage pétrolier est un exemple typique à cet effet mais d'autres secteurs offrent un fort potentiel de développement important dans un avenir rapproché, citons la mise en forme des métaux, le traitement des minerais, etc.

Le laser et le PTA permettent l'application de revêtements soudés avec un faible taux de dilution et de porosité. La quasi-perfection de ces revêtements accroît considérablement les attentes au niveau des poudres de déposition. Dans le cas des poudres de carbure, on revendique certes une grande dureté et une bonne ténacité en usage mais aussi la meilleure fluidité possible en application et des formes arrondies limitant la concentration des contraintes au sein du revêtement.

En marge de la demande actuelle pour les poudres de carbure de tungstène fondu angulaire et des poudres "macrocristallines" de WC, une demande latente importante est donc apparue en faveur de poudres sphériques de carbure de tungstène fondu de diamètre propice aux applications laser et PTA. Certaines difficultés de production sont cependant liées à ce type de produit.

### **DESCRIPTION DE L'ART ANTÉRIEUR**

#### **Carbure de tungstène fondu**

Le carbure de tungstène fondu (« cast » ou « fused » « tungsten carbide » en anglais) qui contient environ 3,9% poids de carbone est constitué d'environ 80% de  $W_2C$  et de 20% de WC. La phase  $W_2C$  (structure hexagonale compacte) est généralement reconnue comme étant plus dure mais également plus fragile. La phase WC (structure

hexagonale simple) compte 6,1% poids de carbone. La microstructure (fine à grossière) du carbure de tungstène fondu est typiquement constituée de cristaux de  $W_2C$  insérés dans une structure lamellaire en plumeau.

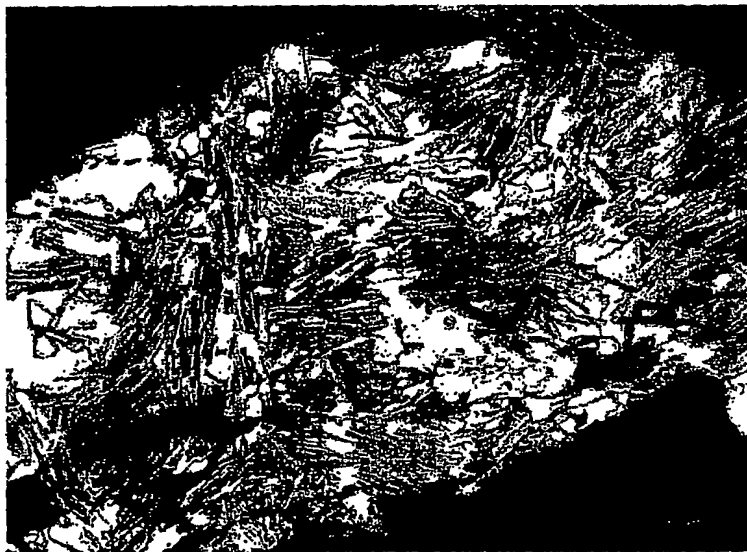


Fig. 1 Microstructure d'une particule de carbure de tungstène fondu (Murakami, 1000x)

Le carbure de tungstène fondu, comme son nom l'indique, est obtenu par la formation d'un liquide par réaction du tungstène et du carbone dans un four à arc en creuset de graphite. Le liquide de composition eutectique est alors coulé dans des moules de cuivre refroidis à l'eau. Le solide ainsi formé est par la suite broyé jusqu'à l'obtention de particules de la taille désirée. L'impureté la plus importante dans le carbure de tungstène fondu est normalement le fer (Fe).

Le diagramme de phases du tungstène (W) et du carbone (C) est présenté à la figure 2.

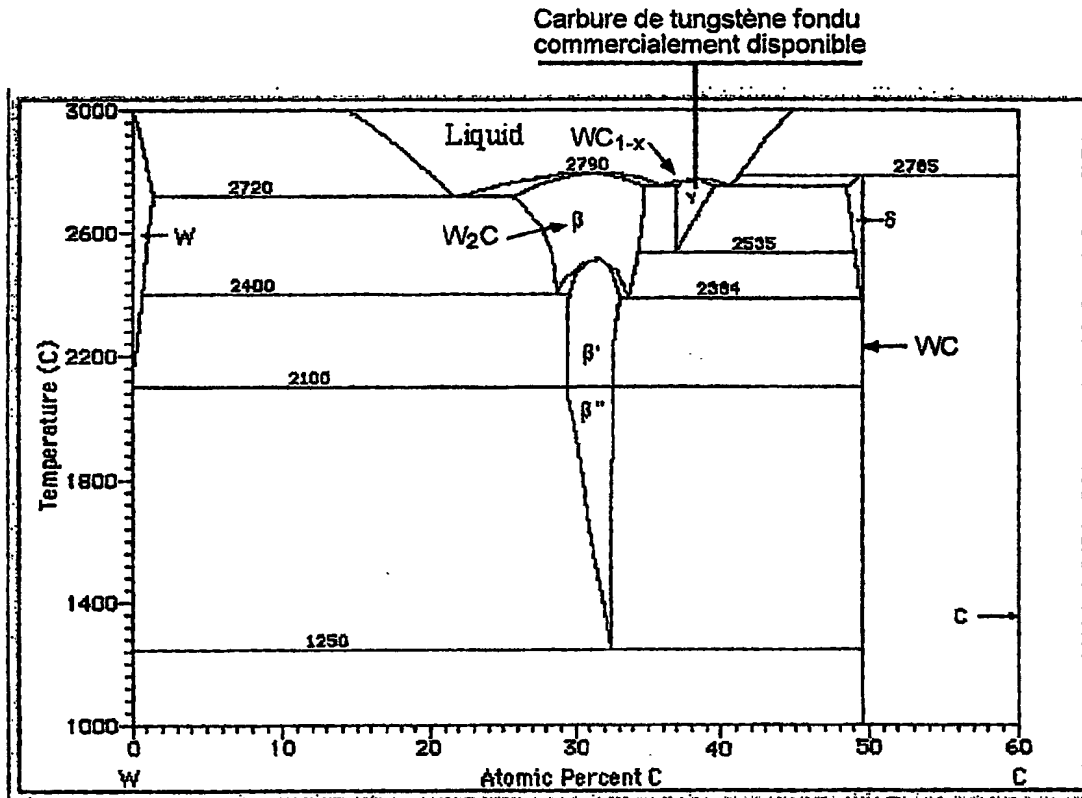


Fig. 2 Diagramme de phases du tungstène et du carbone

La phase WC<sub>1-x</sub> est une phase métastable (structure cubique face centrée) qui n'est pas présente au niveau du carbure de tungstène fondu conventionnel dont la méthode de fabrication a été décrite précédemment. La raison étant que le taux de refroidissement après la coulée du matériau n'est pas suffisamment élevé pour geler cette structure métastable ayant une zone d'équilibre relativement restreinte.

La composition du carbure de tungstène fondu commercialement disponible est indiquée sur le diagramme. Celui-ci a été développé au début du siècle et son taux de carbone a dû être choisi afin d'optimiser ses propriétés mécaniques. Sa dureté est de l'ordre de 2200 à 2400 Vickers (HV).

## **CARBURE DE TUNGSTÈNE PUR**

Pour sa part le WC pur commercialement disponible est produit à l'état solide par carburation de l'oxyde de tungstène. Les particules produites sont de l'ordre du micron et sont principalement utilisées pour la production des carbures cémentés (« cemented carbides »). Dans cette application, les particules de WC sont mélangées avec des poudres fines de cobalt (Co), pressées sous la forme désirée et ensuite frittées en phase liquide. La proportion de cobalt peut être variée afin d'optimiser la résistance à l'usure ainsi que la ténacité selon les besoins de l'application.

La compagnie Kennametal a commercialisé un nouveau WC pur appelé "macrocristallin" qui est disponible dans des tailles de particules voisines de celle du carbure de tungstène fondu. Il est utilisé dans les mêmes applications que ce dernier et présente des caractéristiques améliorées. Entre autres, sa dissolution dans la matrice métallique lors du soudage est beaucoup moindre limitant ainsi la formation subséquente de phases fragiles au sein de la matrice.

Il est à noter que le WC pur, comme le diagramme de phase l'indique, ne fond pas. En fait, il subit une décomposition autour de 2785°C pour former une phase liquide appauvrie en carbone et du carbone solide.

### **Améliorations des caractéristiques mécaniques**

À ce stade, le produit renferme un grand nombre d'angles vifs peu souhaitables dans l'application de revêtement anti-abrasif (difficulté d'écoulement des poudres, concentration de contraintes dans les revêtements, etc.), une microstructure plutôt grossière (carbure fondu) et une dureté autour de 2400 HV.

L'amélioration des caractéristiques mécaniques des poudres de carbure de tungstène fondu passe aujourd'hui par trois voies principales. Chacune de ces filières essaie de composer à sa façon avec la problématique entourant la sphéroïdisation et le raffinement de la structure des poudres de carbure de tungstène sphérique .

*Note : Afin d'alléger le texte, l'appellation « grains de carbure de tungstène fondu sphériques » sera remplacée par WCS. De même, WCA sera utilisée pour définir les grains de carbure de tungstène fondu angulaires (broyés) précédemment décrits.*

Comme nous l'avons préalablement mentionné, le carbure de tungstène fondu est composé, à la température de la pièce, de  $W_2C$  et de WC tel que le diagramme de phase (figure 1) l'indique. La fusion du produit peut amener le WC présent dans la zone liquide + C libre. À la température de fusion du carbure, le carbone libéré sublime. Cet état de fait entraîne la formation de porosité dans le produit. Cette porosité est à éviter car éventuellement propice à l'initiation de fissures dans les revêtements.

De nombreuses filières permettent aujourd'hui une amélioration des propriétés mécaniques du produit (meilleure dureté, adoucissement des formes, etc. ) mais de nombreuses limitations existent pour chacune d'entre elles.

1) La refusion d'une masse et/ou de grandes particules (plus de 1 mm) par creuset froid, par plasma ou par autres procédés de chauffage et son atomisation ultérieure donne une microstructure uniforme mais une granulométrie étendue (de 10  $\mu m$  à 3 mm). Les poudres obtenues sont sphériques ou avec les arêtes arrondies mais même dans ce dernier cas leur dureté a été portée à plus de 2900 HV à cause du raffinement de leur microstructure par homogénéisation dans la zone  $WC_{1-x}$  et trempe. Les WCS présentent habituellement une structure aciculaire très fine aidant à augmenter la dureté des particules à des valeurs variant de 2600 à 3300 HV. La phase métastable  $WC_{1-x}$  que l'on retrouve dans le diagramme de phase a été mesurée lors des essais menés par Technogenia visant l'implantation de leur technologie en creuset froid il y a de cela plusieurs années. Cette phase était alors considérée également comme une raison des duretés très élevées obtenues.

L'atomisation de la charge est cependant responsable de la création d'une certaine porosité. Cette porosité ne dépendant pas de la décomposition du produit ( $2WC \Rightarrow$



W2C + C) lors de la fusion elle se trouve plus concentrée. Elle donnera naissance à quelques grands pores au lieu d'un ensemble de petits pores dispersés.

La microstructure d'une particule à l'autre est très constante et la dureté moyenne est de 3200 HV.

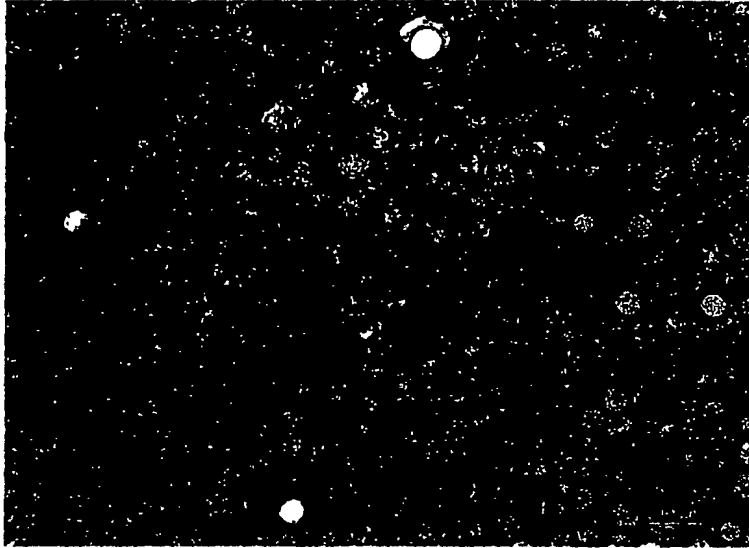


Fig. 3 Microstructure des WCS de Technogenia (Murakami, 50x)

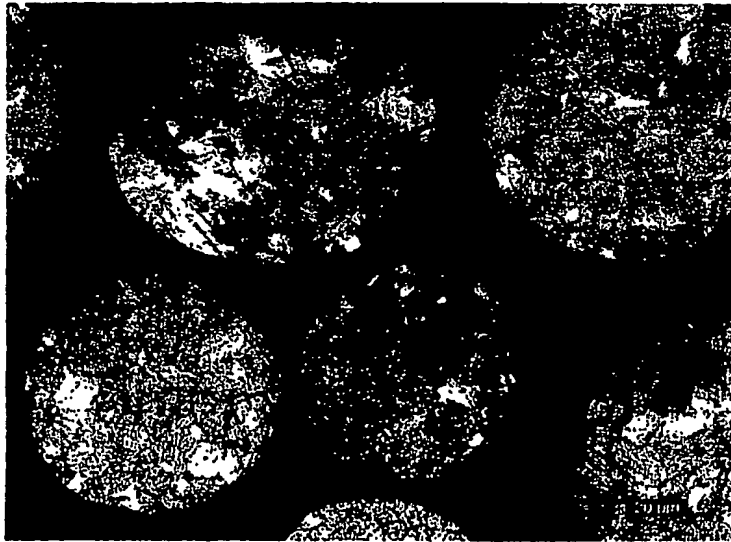


Fig. 4 Microstructure des WCS de Technogenia (Murakami, 500x)

La figure 5 présente les WCS de Woka GmbH d'Allemagne. On remarque la présence de porosités et de particules irrégulières. La microstructure est relativement uniforme d'une particule à l'autre et ne présente pas de fissures. La dureté moyenne est de 3040 HV.

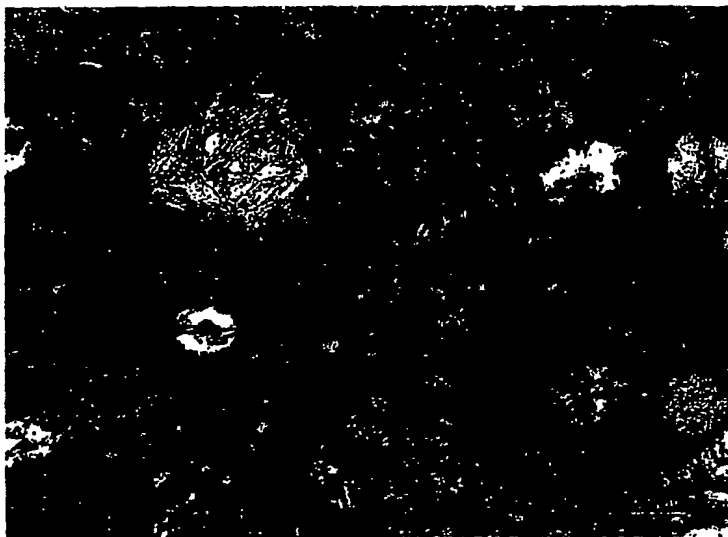


Fig. 5 Microstructure des WCS de Woka (Murakami, 200x)

2) L'atomisation par électrode rotative permet seulement la production de particules de diamètre élevé de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  et plus. Le diamètre et la vitesse de rotation limitée de l'électrode expliquant ce fait.

3) Par le chauffage et éventuellement la fusion des poudres angulaires et/ou des granulats. La refusion directe de granulats par passage dans un plasma induit, un plasma DC, une colonne rayonnante, etc. permet aujourd'hui la sphéroïdisation de particules de diamètre inférieur à 400 - 500  $\mu\text{m}$ . La montée en température extrêmement rapide offerte par le chauffage par plasma DC ou induit limite l'homogénéisation possible du produit dans le triangle de phase  $\text{WC}_{1-x}$ . La présence et la décomposition partielle du WC encore présent dans le produit entraîne la

libération de carbone libre et la formation de pores. Dans ce dernier cas et dans celui des poudres sphériques produites, la dureté est portée au-delà de 2900 HV. Cependant, les écarts de chemins thermiques parcourus par chacune des particules donnent une grande hétérogénéité à la microstructure des poudres produites par plasma DC et par plasma induit.

### **SPHÉROÏDISATION PAR PLASMA INDUIT**

Le procédé utilisé par Transmateria permet de sphéroïdiser en vol des particules angulaires de carbure de tungstène fondu (WCA). Cela est rendu possible en passant les WCA à travers un plasma induit ayant une température extrêmement élevée. Même si le temps de résidence des particules au sein du plasma est très court, il est quand même possible de les sphéroïdiser. La difficulté associée à la présente méthode est le contrôle des conditions thermiques rencontrées par chacune des particules puisque le plasma présente de fortes variations thermiques en son sein. Les particules injectées comme une pluie dans le plasma ne subissent pas toutes le même parcours thermique. Nous avons en effet constaté une très grande variation au niveau de la microstructure des particules sphéroïdisées. La figure 6 confirme cette constatation bien que nous ne retrouvons habituellement pas autant de types de microstructure différents dans une zone si restreinte. La particule identifiée par la lettre A présente la microstructure la plus répandue dans notre poudre. Cette microstructure typique peut cependant être plus ou moins fine selon les particules. Pour sa part, la particule B présente une structure semblable à celle de la particule A mais elle comporte en plus des séparations droites faisant des angles d'environ 60° les une avec les autres. D'autres particules telles que C et D présentent une structure très peu attaquée par la solution Murakami et doivent donc par conséquent avoir une structure foncièrement différente de celles des autres particules. Des mesures de dureté réalisées sur nos WCS ont montré une très grande variance au niveau des valeurs obtenues, ce qui peut facilement être relié aux différentes microstructures rencontrées.

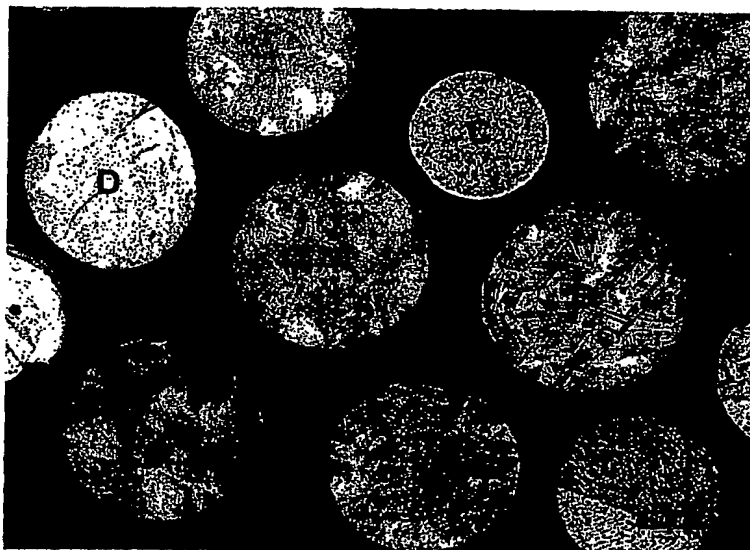


Fig. 6 Microstructure des WCS de Transmateria (Murakami, 500x)

La dynamique de la transformation des phases au chauffage et de la formation des phases au refroidissement lors du traitement des WCA par plasma induit peut être expliquée ainsi à l'aide du diagramme de phases de la figure 2. Les WCA qui sont composés d'environ 20% WC et de 80%  $W_2C$  fusionnent en deux étapes lorsqu'ils sont chauffés dans le plasma. En effet, la phase WC subit une décomposition en une phase liquide appauvrie en carbone et en carbone solide. Pour sa part le  $W_2C$  passe directement à l'état liquide sans libération de carbone. Le carbone libéré par la phase WC est normalement éjecté hors des particules mais peut également être décomposé en phase vapeur si la température de la particule atteint un certain niveau critique où la sublimation peut avoir lieu. Dans ce cas, le carbone gazeux peut favoriser la présence de porosité au sein des particules sphéroïdisées puisque son volume est beaucoup plus important que celui de la forme solide. Les particules à l'état liquide sphéroïdisent grâce à la tension de surface du matériau. La composition du liquide est alors légèrement appauvrie en carbone ce qui la déplace du côté gauche de la ligne rouge sur le diagramme. Les WCA ont typiquement un contenu en carbone d'environ 3,95% poids alors que nos WCS présentent un contenu d'environ 3,77% poids. À noter que le contenu en carbone est mesuré sur l'ensemble des particules d'un échantillon et qu'il ne serait pas surprenant de retrouver une importante différence de la teneur en carbone d'une particule sphéroïdisée à l'autre puisqu'elles ne subissent

pas toutes le même trajet thermique dans le plasma. Les particules en fusion sont alors refroidies très rapidement (considérant la petitesse des particules) ce qui permet sans doute de geler dans certains cas la phase métastable  $WC_{1-x}$ . Le reste de la structure sera par conséquent un mélange de  $W_2C$  et de WC semblable à celle de la particule d'origine mais de plus fine dimension.

Outre la dureté inférieure de nos WCS, ceux-ci présentent beaucoup de fissures. La présence de phases ou d'agencement de phases indésirables semblent être la cause de cette faible qualité par rapport aux WCS obtenus par creuset froid. La figure 7 présente une coupe métallographique typique de nos WCS. Les fissures semblent en général plus présentes dans les particules plus blanches que dans celles dont nous pouvons observer facilement la microstructure attaquée.

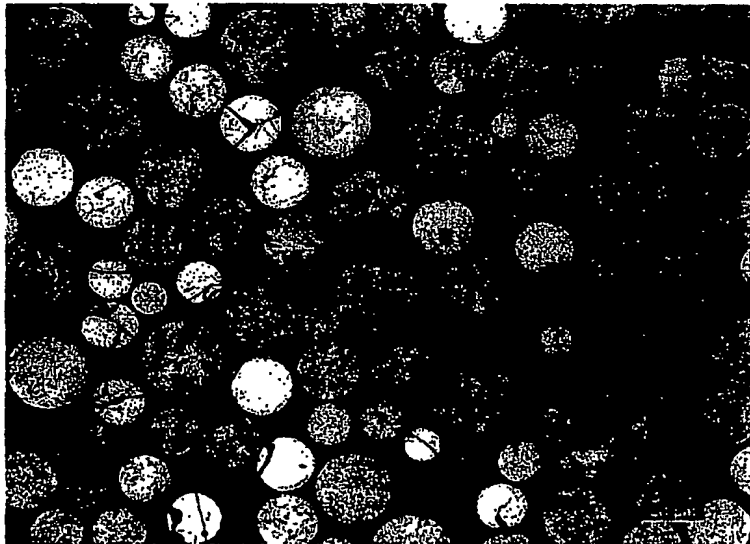


Fig. 7 Microstructure des WCS de Transmateria (Murakami, 200x)

#### **Force et lacunes des divers procédés**

Chacun de ces procédés possède des forces et des lacunes selon le type de marché à desservir et les caractéristiques des produits souhaités. Les producteurs desservant le

marché des cordons souples et celui des revêtements par PTA et par Laser privilégient le premier procédé car ils peuvent écouler l'ensemble de la granulométrie obtenue lors de l'atomisation. Nous reconnaissons ici les compagnies Technogenia de France (creuset froid) et Woka d'Allemagne. Les gens actifs uniquement dans le fil et les cordons peuvent répondre à la demande par le procédé d'électrode rotative. C'est le cas de Durum S.A. d'Allemagne.

La croissance rapide du marché des revêtements déposés par laser et par PTA crée une demande importante pour des poudres angulaires et sphériques de diamètres inférieurs à 200  $\mu\text{m}$ . De ce point de vue, la sphéroïdisation devrait connaître un grand succès. Malheureusement, le fort pourcentage volumique de pores et l'hétérogénéité de la microstructure des poudres obtenues limitent leur usage.

## **PROBLÉMATIQUES**

Les granulats et les poudres de carbure de tungstène obtenus par fusion, solidification et broyage d'une masse de tungstène et de graphite prémélangée donnent un produit à microstructure grossière et de faible dureté (autour de 2400 HV) à cause des trop faibles taux de refroidissement obtenus au cours de la solidification en moule.

De même, la production, à partir de granulats angulaires, de poudres sphériques de carbure de tungstène fondu de grande dureté, de microstructure homogène et fine et ne renfermant pas de porosité est difficile. Les systèmes de chauffage disponibles, soient le plasma DC et le plasma induit, offre des parcours et des gradients thermiques hétérogènes favorisant la décomposition du WC. Même l'usage d'une colonne radiante offre un temps d'homogénéisation limité avant fusion des granulats.

En extension à cette première problématique mentionnons à nouveau l'avidité des marchés pour des produits répondant à des besoins spécifiques. Un cas bien documenté est l'usage souhaité de poudres de carbure de niobium sphérique (1) permettant l'application de revêtements anti-grippage (galling) dans le secteur de la

mise en forme des aciers (2). La problématique est liée au faible taux de diffusion du carbone dans le niobium et le carbure de niobium. Ce faible taux de diffusion combiné avec le coût élevé d'un maintien de la charge à haute température favorise la production de poudre très fine inutilisable pour les applications PTA et/ou Laser. Il est certes possible d'agglomérer cette poussière et de la frittée mais cela augmente encore les coûts. De plus, il faut aussi mentionner le coût de départ élevé du niobium comme facteur limitant son usage.

D'autres carbures à base de titane, de vanadium et de niobium auraient certains intérêts pour le marché mais leurs points de fusion élevés, les phases accessibles et les coûts de fabrication en rendent l'accès fort limité.

## **SOMMAIRE DE L'INVENTION**

Des travaux menés dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques, la microstructure, la densité et la forme des poudres "sphériques" de carbure de tungstène fondu obtenues par fusion en chute libre de granulats angulaires ont emmené l'identification des phénomènes, des procédés et des produits suivants:

### **Phénomènes**

Nous avons déjà mentionné que la fusion de granulats de carbure de tungstène fondu formés d'un mélange de  $W_2C$  et de  $WC$  résultait en décomposition partielle du  $WC$  en liquide et en carbone libre. Le carbone libéré augmente la pression partielle dans la maille qui entraîne la formation de porosité dans le granulat par ailleurs sphéroïdisé. Pour limiter, voir éliminer ce phénomène, la présente invention vise un procédé de fabrication de carbures de tungstène comprenant les étapes:

- obtention de particules de carbures de tungstène comprenant entre 37% et 39%, pourcentage atomique de C, de préférence le carbure de tungstène fondu commercialement disponible;
- préchauffage desdites particules dans la zone de la phase  $WC_{1-x}$  du diagramme tungstène-carbone.

Cette phase a comme caractéristique, lors de sa fusion, de ne pas se décomposer. De plus, l'homogénéisation phasique des granulats permet de suivre ultérieurement les chemins thermiques hétérogènes typiques offerts par les torches à plasma DC et induit sans pénaliser l'homogénéité finale du produit. En effet, l'absence de décomposition élimine l'effet qu'entraînait une surchauffe des granules lors de leur fusion et cela permet une plus grande homogénéité de la microstructure finale des poudres.

La présence après trempe de la phase  $WC_{1-x}$ , de structure cubique face centrée, a l'avantage d'accroître les propriétés finales des poudres obtenues. En effet, le carbure fondu courant est formé de  $W_2C$  de structure hexagonale compacte généralement reconnu comme étant plus dure mais également plus fragile que la phase WC (structure hexagonale simple) elle-même de structure généralement identifiée comme de faible ténacité. Le fait d'obtenir la phase cubique face centrée  $WC_{1-x}$  par trempe offre de bien meilleures caractéristiques mécaniques au produit.

Notons que le traitement d'homogénéisation en zone de stabilité de la phase  $WC_{1-x}$  suivi d'une simple trempe (sans fusion préalable) permet la production de poudres angulaires de carbure de tungstène fondu de très grande dureté (2900 HV et plus). Ce fait a été mis en lumière lors de nos travaux.

Toujours dans le but de favoriser l'homogénéisation pré-fusion et/ou pré-trempe et la stabilité de la phase  $WC_{1-x}$  après trempe, l'effet de la présence de certains éléments d'alliages dans les WCA a été testé. Les éléments retenus comme ayant les effets recherchés sont le titane, le niobium, le vanadium et le tantale. Les effets recherchés étant:

- l'élargissement en température et en composition carbone de la plage de stabilité de la phase  $WC_{1-x}$  aussi identifié comme étant la zone d'homogénéisation ;



- l'accroissement de la trempabilité du carbure de tungstène fondu de phase  $WC_{1-x}$  ;
- l'obtention du plus fort pourcentage de phase  $WC_{1-x}$  de structure cubique face centrée après trempe ;
- l'accroissement possible des propriétés mécaniques usuelles: dureté, ténacité, etc. et de certaines propriétés spécifiques tel que l'effet anti-grippage du niobium et/ou du carbure de niobium ;
- le raffinement de la microstructure finale des poudres ;
- une plus grande homogénéité de la microstructure finale.

### **Effets spécifiques**

En plus de favoriser la production de poudres sphériques et/ou de poudres angulaires de carbure avec de meilleures caractéristiques mécaniques, l'incorporation de certains éléments présents a les effets bénéfiques suivants:

- le niobium réduit la sensibilité des carbures au condition de soudage et rapproche ces derniers des avantages reconnus aux poudres "macrocristallines" de WC pur de Kennametal. En effet, le carbure de WC possède un taux de diffusion inférieur au  $W_2C$  se retrouvant dans le carbure de tungstène fondu. Cette caractéristique prend toute son importance lors du soudage si l'apport thermique est trop grand car il y a alors une plus grande dissolution du  $W_2C$  dans la matrice que du WC. L'apport de tungstène qu'entraîne la dissolution du carbure dans la matrice fragilise cette dernière et nuit considérablement au performance en usure du revêtement.

L'incorporation de niobium dans les carbures mixtes réduit la miscibilité de ces derniers lors du soudage car le taux de diffusion dans le niobium et le carbure de niobium est connu pour être particulièrement faible. Noter que le carbure de niobium et de vanadium sont déjà utilisés comme stabilisateur de joints de grain dans les aciers hautes performances et les superalliages en fonction de leurs faible miscibilité à haute température dans les alliages de nickel, de fer, de chrome et de cobalt.

Dans le cas spécifique du niobium, nous devons aussi préciser que l'effet bénéfique de ce dernier dans le carbure de tungstène peut aussi être retourné comme un effet bénéfique du tungstène dans le carbure de niobium. Comme nous l'avons déjà mentionné, la fabrication de poudres de niobium aux excellentes propriétés anti-grippage, de dimensions propices à la déposition PTA et laser est limitée par la difficulté de faire diffuser le carbone dans ce dernier et son carbure. L'incorporation de tungstène et/ou de carbure de tungstène dans le niobium et/ou le carbure de niobium facilite donc la fabrication de poudres de carbures mixtes de structure fine ayant subi une homogénéisation en cours de fabrication et ayant une bonne dimension granulométrique pour les applications PTA et Laser (10 à 200  $\mu\text{m}$ ) puisque l'apport de  $\text{W}_2\text{C}$  agira favorablement sur la diffusion du carbone dans le carbure mixte.

- le vanadium a des propriétés semblables au niobium et de ce fait ces avantages par rapport à son incorporation dans un carbure mixte avec le tungstène sont du même ordre.

- le titane jouit d'une dureté exceptionnelle et les taux de diffusion autorisés dans ce dernier et son carbure sont aussi très faibles. Il y a donc avantage à incorporer du carbure de tungstène fondu dans ce dernier de la même façon qu'il y a avantage à l'incorporer dans le carbure de tungstène fondu. Le carbure de titane accroît la dureté, la trempabilité et la stabilité en composition carbone de la phase  $\text{WC}_{1-x}$  du carbure mixte. Par ailleurs, l'incorporation de carbure de tungstène fondu dans le carbure de titane accroît le taux de diffusion dans ce dernier et rend plus facile la fabrication de

poudres mixtes de forte teneur en carbure de titane et de dimensions propices aux applications PTA et Laser.

En résumé, la présente invention vise:

- tout procédé de chauffage comprenant un four et/ou une tour de chauffage et/ou un système plasma ou tout autre système permettant le traitement d'homogénéisation en phase cubique face centrée de granulats de carbure de tungstène fondu de taille comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5 mm à partir de granulats angulaires d'approximativement la même granulométrie (tenant compte uniquement des différences dues à l'évaporation et au facteur de forme) et permettant ensuite la trempe ou la fusion-trempe des dits granulats et/ou poudres.

- la production de poudres sphériques ou angulaires de carbure de tungstène fondu de granulométrie comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5 mm à partir de granulats d'approximativement la même granulométrie (tenant compte uniquement des différences dues à l'évaporation et au facteur de forme) et passant directement par un traitement d'homogénéisation en phase  $\text{WC}_{1-x}$  avant trempe ou fusion-trempe. Le cas spécifique où il y a alimentation en granule d'un creuset n'est pas ici considéré puisqu'il n'y a pas traitement spécifique des granules mais une étape de formation d'un amas semi-solide duquel peut s'écouler un débit irrégulier de carbure de tungstène fondu.

- la production de carbures mixtes formés de carbure de tungstène fondu et de carbure d'un métal appartenant aux groupes IV A et V A du tableau périodique, tel le Ti, V, Nb, Ta, dans les proportions de carbure de tungstène fondu (1 à 100%) et de carbure de niobium (1 à 99%) et/ou de vanadium (1 à 99%) et/ou de titane (1 à 99%) et/ou de tantale (1 à 99%) de composition carbone permettant un traitement d'homogénéisation en phase cubique face centrée (connue comme la phase  $\text{WC}_{1-x}$  dans le cas spécifique du carbure de tungstène fondu et identifiée non explicitement en annexe pour différentes teneurs en carbone) et la stabilisation par trempe de la dite phase. Tous les modes de chauffage permettant l'atteinte des températures d'homogénéisation par la

phase cubique face centrée connus comme la phase WC1-X dans le cas spécifique du carbure de tungstène fondu sont couverts par la présente invention. Mentionnons de façon non exclusive le plasma induit, les plasmas DC, les lasers, etc.

- l'usage des dits carbures mixtes en applications PTA et Laser pour fin de revêtements.

- l'usage spécifique des poudres de carbure de niobium mixtes de forte teneur en niobium pour des fins de revêtements anti-grippage (galling) et ce indépendamment du mode de dépôt utilisé. La déposition Laser et PTA faisant partie spécifiquement des modes de déposition considérés. Les cas spécifiques des revêtements anti-grippage pour les rouleaux de mise en forme à chaud et à froid, pour le secteur du moulage des plastiques et/ou des métaux, pour le secteur de la mécanique (arbres, tourillons, vis, engrenages, roulement, etc.), le secteur pétrolier (composante mobile du train de forage, etc.) et le secteur des transports (disques de frein, etc.) étant ici spécifiquement mais non explicitement et exclusivement nommés.

- l'usage spécifique des carbures mixtes en soudage dans le but spécifique d'obtenir un revêtement avec une faible dissolution des carbures dans le fer, le cobalt, le nickel et le chrome. Ceci comprend leur usage comme poudres d'apport et/ou de projection, comme composantes de fil et/ou de cordons souples et/ou de baguettes de soudure ou de brasage.

- l'ajout de carbure de titane et/ou de vanadium et/ou de niobium et/ou de tantale dans le carbure de tungstène fondu dans le but spécifique de réduire le taux de diffusion dans les carbures mixtes formés afin d'en réduire la sensibilité thermique, lire la miscibilité lors du soudage. Les carbures mixtes ainsi revendiqués peuvent avoir une composition carbone s'étendant au-delà de la zone d'homogénéisation du carbure de tungstène fondu et/ou de la zone d'homogénéisation déjà décrite pour les carbures mixtes. Nous rappelons que l'effet recherché est de contrer le taux de diffusion élevé ayant cours dans le  $W_2C$ .

**Revendications :**

**1. Méthode de fabrication de carbure de tungstène comprenant entre 37 et 39% atomique de C, comprenant les étapes de :**

**a)- préchauffage de particules de carbures de tungstène comprenant entre 37 et 39% atomique de C dans la zone de la phase  $WC_{1-x}$  du diagramme de phase tungstène-carbone pour obtenir des particules de carbures de tungstène monophasées constituées par la phase  $WC_{1-x}$**

**b) chauffage des carbures de tungstène monophasé au-dessus de la température de fusion ;**

**-c) refroidissement des carbures de tungstène obtenus à l'étape b).**

**2. Méthode selon la revendication 1, dans laquelle lesdites particules de tungstène comprennent au moins un élément d'alliage sélectionnés dans le groupe constitué de Ti, V, Nb et Ta.**

**3. Carbure de tungstène obtenu par le procédé défini à la revendication 1 ou 2.**

## Références

- (1) Patrick Klaer, Franz Kiefer, Klas Stjernberg, James J. Oakes, "Optimization of the microstructure of cemented carbide grades for hot rolling applications" P/M Science & Technology Briefs, Vol. 1, No. 4, 1999, pp.5 - 9.
- (2) K. Tsubouchi, M. Akiyama, M. Tsumura et S. Amano, "Development of a wear-resistant surface layer for a tool to be used for high-temperature stainless steel rolling", Proc. Instn. Mech. Engrs., Vol 213 Part J, 1999, page 473 - 480.
- (3) W.P. Walters, J.A.Zukas, "Fundamentals of Shaped Charges", John Wiley & Sons, 1989, page 151.

## ANNEXE

Exemples de diagrammes de phases présentant la phase d'intérêt (cubique face centrée) où a lieu l'homogénéisation à haute température. Une large variation de la teneur de l'élément d'ajout au tungstène-carbone est possible et seulement un exemple ici est donné pour les éléments d'ajouts mentionnés, soient le Nb, Ti, V et Ta. Pour chaque composition particulière correspondra une variation du contenu en carbone délimitant la zone d'intérêt du diagramme de phases.

### Niobium

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**